

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

RECEIVED
MAY 16 2001 | 775
HJL 05-16-d

TECH CENTER 1600/2900



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

YUKIO HANYU

Application No.: 09/651,244

Filed: August 30, 2000

For: SINGLE-CRYSTALLINE FILM
AND PROCESS FOR
PRODUCTION THEREOF

) : Examiner: NOT YET ASSIGNED
): Group Art Unit: 1775
):
): May 9, 2001

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
MAY 14 2001
TC 1700

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Applications:

245703/1999, filed on August 31, 1999; and

256835/2000, filed on August 28, 2000.

A certified copy of each priority document is enclosed.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicant

Registration No. 31865

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

LSP:co
NY_MAIN 167971 v1



日本特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

CPE 3060US (1/2)

245703 / 1999

RECEIVED

MAY 16 2001

TECH CENTER 1600/2900

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 8月31日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第245703号

出願人
Applicant(s):

キヤノン株式会社

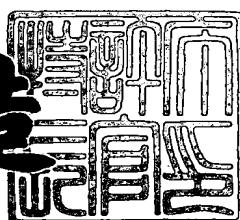
RECEIVED
MAY 14 2001

TC 1700

2000年 9月22日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3077124

【書類名】 特許願
【整理番号】 4011034
【提出日】 平成11年 8月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/02
G02F 1/13
【発明の名称】 単結晶性薄膜およびその製造方法
【請求項の数】 9
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 羽生 由紀夫
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
【識別番号】 100077757
【弁理士】
【氏名又は名称】 猿渡 章雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100078983
【弁理士】
【氏名又は名称】 山田 隆一
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 070461
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

特平11-245703

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単結晶性薄膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶相からの相転移により配列秩序が付与された単結晶性薄膜。

【請求項2】 液晶相が低次液晶相および高次液晶相を含む請求項1の単結晶性薄膜。

【請求項3】 液晶相がスマクチック相を含む請求項1または2の単結晶性薄膜。

【請求項4】 スマクチック層内において一様な分子配列を与えるスマクチック液晶材料からなる請求項3の単結晶性薄膜。

【請求項5】 スマクチック液晶材料が分子長軸方向に対称な分子構造を有する請求項5の単結晶性薄膜。

【請求項6】 スマクチック層内において一様な分子配列を与えるスマクチック液晶材料を、一対の厚さ規制力を有する界面間に配置し、スマクチック相をへて冷却固化する単結晶性薄膜の製造方法。

【請求項7】 スマクチック液晶材料が、分子長軸方向に対称な分子構造を有する請求項6の方法。

【請求項8】 液晶相からの相転移により一旦多結晶状態としたのち単結晶状態に転移させる工程を含む請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】 液晶相材料を一旦冷却して結晶相とした後、該結晶相内の結晶-液晶転移温度近傍温度で一定期間保持することにより単結晶成長させる工程を含む請求項6~8のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性薄膜としての使用に適した分子性の単結晶性薄膜（すなわち、ここでは厚さが約100μm以下であり、厚さ方向ならびに機能性薄膜として使用可能な、例えば寸法が50μm×50μm以上で、厚さの10倍以上の広さ

に亘って結晶配列が均一な単結晶状態を維持した部分を有する薄膜) ならびにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

分子性結晶は、その分子の電子的・幾何学的構造と、パッキングにより、超伝導体、効率的な光伝導体、気体センサーなど、有用なデバイス材料として期待できる。その生成方法としては溶液成長、溶融成長が一般的に行われている。しかしながら、いづれの方法によても、厚さの増大を抑制して、薄膜状の単結晶を得ることは難しく、一般に積層構成を探ることが多いデバイス中に機能層として用いることへの障害となる。これ以外の方法として、気相成長法があるが、その気相成長界面の影響から均一な薄膜を作ることは難しい。

【0003】

また、高次液晶相である SmB, SmE の分子配向を利用してキャリア輸送特性を改善することが報告されている(応用物理第68巻第1号(1999)p26-32,)。これは高次液晶相の配向秩序を利用して、電子、ホールの高速移動を図ったものである。高速移動性の改善は、高次スマクティク相の配向により、芳香族環が規則正しくパッキングされ、電子、ホールの流れるパスが形成されているためと考えられている。この特性は、EL素子のキャリア輸送層としても注目されており、さらなる改善が期待されている。

【0004】

液晶であれ、(固体)結晶(本書では、単に「結晶」といえば「固体結晶」を意味する)であれ、その薄膜(薄層)が、上述したような機能層として機能するためには、欠陥のない(キャリアトラップのない)単結晶状態が必要になる。

【0005】

そして、(固体)単結晶性薄膜が得られれば、液晶薄膜に比べて、より秩序度が高く、分子が近接しているために、より高速且つ高密度のキャリア輸送が期待できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の事情に鑑み、デバイス中への使用が可能な分子性の単結晶性薄膜、ならびにその効果的な製造方法を提供することを主要な目的とする。

【0007】

上述の目的の達成のためには、一対の界面で厚さを規制された高温液晶材料層を室温まで冷却して結晶層として固定することが考えられる。しかしながら、本発明者の研究によれば、このようにして得られる結晶薄膜は、一般に多結晶にしかならず、単結晶性薄膜は得られない。これは、液晶相中においては、その流動性あるいは柔軟性のために緩和されていたドメイン内ひずみあるいはディスクリネーションが、結晶化する際に顕在化して、微結晶析出、多結晶化へと移行するためと考えられる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者による更なる研究の結果、ある種の規則性の良い液晶材料は、一対の界面間で厚さを規制された液晶相の結晶への相転移に際し、多結晶化が著しく抑制され、単結晶性薄膜が得られることが見出された。

【0009】

本発明は、その第1の観点において、上述の知見に基づき、液晶相からの相転移により配列秩序が付与された単結晶性薄膜を提供するものである。

【0010】

また、本発明者は、上述した規則性の良い液晶材料として、スマクチック層内において、分子長軸の向きも含めた一様な分子配列を与えるスマクチック液晶材料を用いるのが好適であることを見出した。

【0011】

このような知見に基づき、本発明は、その第2の観点において、スマクチック層内において一様な分子配列を与えるスマクチック液晶材料を、一対の厚さ規制力を有する界面間に配置し、スマクチック相をへて冷却固化する単結晶性薄膜の製造方法を提供するものである。このような、スマクチック液晶材料の好適例は、分子長軸方向に対称な分子構造を有するものである。このような、スマクチック液晶材料は、その分子構造が、いわば、ヘッドーヘッドで表わされるものであ

り、そのスメクチック層内における分子積層配列態様もヘッド-ヘッドの積み重ね以外にはなり得ず、一様となり、結晶への相転移に際しても、結晶欠陥を生じ難いものと解される。これに対し、高温スメクチック液晶材料として知られるものは多くあるが、それらの殆どは、分子構造が分子長軸方向に沿って非対称であり、いわばヘッド-テイル構造を探るものであり、一般にこれら分子が、ヘッド-テイル、あるいはテイル-ヘッドとランダムに積み重ねられてスメクチック層を形成するために、結晶への相転移に際して、結晶欠陥を多く生じ、多結晶化するものと解される。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の単結晶性薄膜は、一例として図1に模式断面図を示すような、一見従来の液晶セルと類似したセル（素子）構造中に、作り込まれる。

【0013】

図1を参照して、このセル構造は、それぞれITO（インジウム-スズ-オキサイド）等の透明電極22a、22b、および厚さ50～1000Åのポリイミド等からなる配向制御膜23a、23bを形成した一対のガラス基板1aと1bとを、スペーサ12で定めた間隔を置いて対向配置し、これら基板間に単結晶性薄膜13を作り込んだものである。より具体的には、製造に際して、一般的な液晶セルと同様に単結晶性薄膜13を除いた空セル構造を形成し、次いで加熱して流動性を示す液晶材料を注入して、セル中に液晶層13を封入し、これを徐冷して、単結晶性薄膜13とすることができる。

【0014】

前述したように、薄膜13を構成する液晶材料は、規則性のよい液晶相を有する必要がある。その一例は、スメクチック層内において一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料であり、その好適な例は分子長軸方向に対称な分子構造を有するスメクチック液晶材料であり、更にその具体例としては後述の実施例での使用材料を含む下記一般式(1)

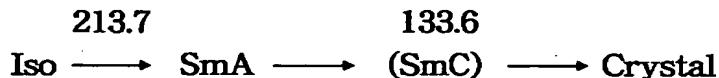
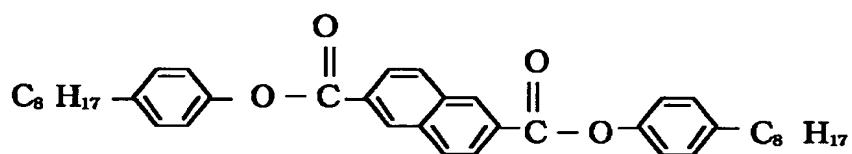
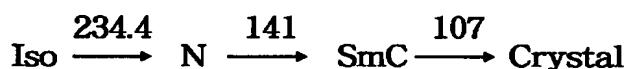
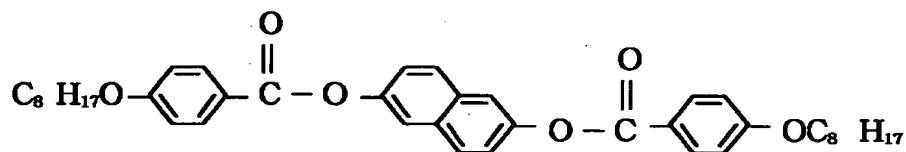


(ここでM₁は左右対称のメソゲン(液晶性コア)単位、R₁はスメクチック液晶

性を与えるに適したアルキル、アルコキシ等の鎖状末端基を示す)で表わされるスメクチック液晶材料である。(1)式で表されるスメクチック液晶材料の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0015】

【化1】



【0016】

前述したように下記一般式(2)



(ここで M_2 はメソゲン単位、 R_2 、 R_3 は互いに異なるスメクチック液晶性を与えるに適した鎖状末端基)で表わされるような非対称のスメクチック液晶材料は、一般には本発明の目的には適していない。但し、例えば、 R_2 がアルキル(オキシ)鎖であり、 R_3 が R_2 とは反発性でそれ自体は互いに凝集性の強いフルオロアルキル(オキシ)鎖であるような組合せのスメクチック液晶材料は、スメクチック層内において、層の片側に R_2 が片寄り、逆側に R_3 が片寄り、結果的に、 $\text{R}_2-\text{M}_2-\text{R}_3$ のような一様な分子配列の積み重ねによるスメクチック層が形成されるために、結晶化に際して結晶欠陥形成のおそれが少なく、本発明に使用し得る。

【0017】

スマートチック層内において一様な分子配列を有する液晶材料は、得られる単結晶性薄膜の特性にも好ましい影響を与える。すなわち、上記のようなヘッドーテイルとテイルーヘッドがランダムに積み重ねられた配列の場合、仮に単結晶性薄膜が形成されたとしても例えば図2に示すように液晶材料を構成する芳香環の重なりにずれが生じてしまう。これに対し、例えばヘッドーヘッドのように対称な分子構造の液晶材料の積み重ねにより形成された単結晶性薄膜においては、図3に示すようにπ電子の重なり合いによって生ずる、より優れた電気、光学物性が得られる。

【0018】

本発明の単結晶性薄膜が液晶相からの相転移により配列秩序が付与されるために、使用される液晶材料は、少なくとも一つの液晶相を、好ましくは室温よりも高温の領域に有し、冷却により室温下で安定な結晶薄膜を形成する材料であることが好ましい。より好ましくは、使用される液晶材料は、2以上の液晶相を含み、冷却過程で低次の液晶相から高次の液晶相へと配列秩序を高め、更に高秩序化して結晶化され、単結晶性薄膜を形成するものであることが好ましい。液晶材料の持つ、好ましい相転移系列の例としては、以下のものがある。

【0019】

C r y s t - S m C - N - I s o .

単結晶薄膜13は、その使用する素子中での機能に応じて例えば100nm～100μm、好ましくは1～10μm程度の範囲で任意に設定し得る。

【0020】

単結晶性薄膜形成のための冷却速度は、形成すべき薄膜の厚さにもよるが10°C／分以下、より好ましくは5°C／分以下、特に1～3°C／分程度が好ましい。

【0021】

適切な液晶材料の選定により、単結晶性薄膜13はこのような液晶相からの1回の冷却によって、形成することもできる（後記実施例1参照）。しかし、よりよい結晶性および／又はより広面積の単結晶領域を有する単結晶性薄膜を得るために、一旦形成した単結晶性薄膜を再度、液晶－結晶転移温度近傍（好ましくは

転移温度-10℃、より好ましくは-3℃、の範囲内)の結晶相領域温度まで再加熱してこの温度で、例えば0.5~5時間程度の一定時間保持することも好ましい。これにより、一旦形成された単結晶性薄膜中に残る多結晶領域を単結晶領域に変換させ、また既に形成されていた単結晶領域をより広面積に成長させることができる。なお、このような液晶-結晶転移温度近傍での一定時間の保持は、一旦室温に冷却することなく、液晶相から結晶相への転移後、直ちに実施することもできる(後述実施例2参照)。いずれにしても、保持後、室温まで冷却することにより、良好な単結晶性を有する単結晶性薄膜が得られる。

【0022】

図1の態様においては、薄膜13の厚さは、ビーズスペーサ12によって規制されているが、20μm程度までであれば、このようなビーズスペーサ12の存在は薄膜13の単結晶性に悪影響を与えないことが確認されている。薄膜13の面積にもよるが、例えばより大なる厚さの薄膜を形成するためには、スペーサの使用を省略し、あるいはストライプスペーサに置きかえることも可能である。

【0023】

なお、後述の実施例からわかるように、単結晶性薄膜13の形成のみの観点からいえば、透明電極22a、22bは不要であるが、必要に応じて電界印加下に結晶化を行ってもよい。また、少なくとも後記実施例で使用する上記一般式(1)で表わされるような対称分子構造を有するスマートチック液晶材料の場合、配向膜23a、23bの有無、あるいは配向膜23a、23bに対するラビング等の一軸配向処理の有無は、単結晶性薄膜13の形成に本質的な影響は与えない。従って、これら配向膜23a、23bは必要に応じて、除くことも可能である。すなわち、セル中に注入された液晶層13と接する一対の基板1a、1bの表面は、本質的に液晶層13の厚さを一定に規制しつつ単結晶化させるための一対の界面を与え得る任意の材料であり得る。

【0024】

但し、使用する液晶材料によっては、液晶分子を界面の配向規制力を積極的に利用し、界面に対し垂直、平行、傾斜と所望の角度で配向させ、その配列秩序を利用して、より秩序度の高い結晶相での単結晶性薄膜の形成に寄与させることは

可能である。

【0025】

上述のことから理解されるように、液晶層13と接する一対の界面を与える構成材料には、かなりの自由度が認められる。従って、例えば上記文献（応用物理68巻第1号（1999）pp. 26-32）に記載される液晶薄膜と同様に、上記例の単結晶性薄膜13をEL素子の正孔輸送層として用いる場合等には、上記例におけるITO22a、22b、および配向膜23a、23bを、一対のEL素子用電極およびEL発光層を含む機能層に置きかえることもできる。例えば、このような本発明の単結晶薄膜を組み込んだ密閉構造のEL素子は、EL発光材料の低耐湿性を考慮すると著しく好ましいものである。

【0026】

上述の例のように、セル構造中に造り込まれた薄膜は、本発明の単結晶性薄膜の好ましい態様である。しかし、その要求される機能によっては、必要に応じて、セルから単離して取り出し、あるいは転写により他の機能層と積層された形態で、本発明の単結晶性薄膜を使用することもできる。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0028】

（実施例1）

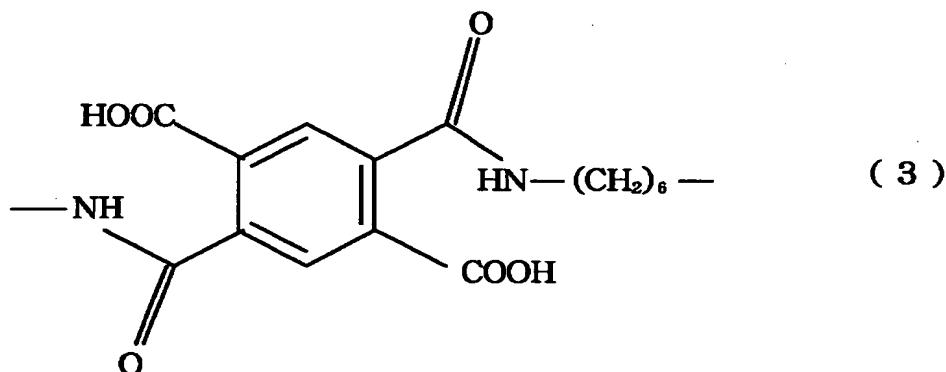
図1に模式的に示した層構成のセルを形成した。

【0029】

すなわち、それぞれ約20mm×20mmの寸法を有する2枚のガラス基板のそれぞれに、スパッタリングにより厚さ700ÅのITO透明導電膜を設け、その上に、下式（3）

【0030】

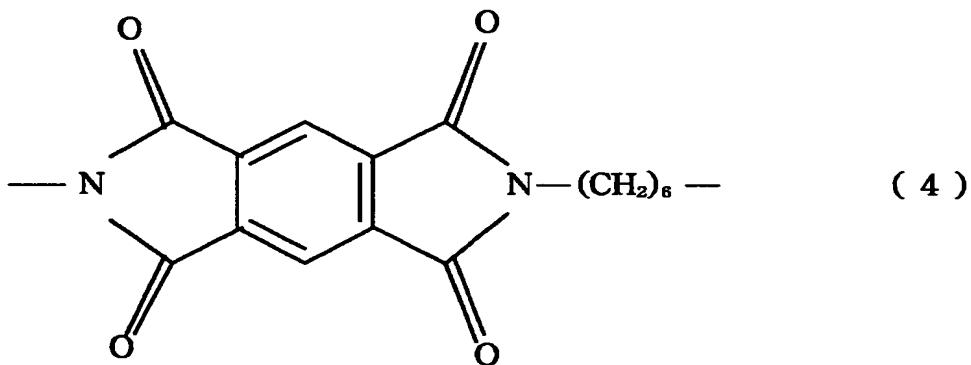
【化2】



で示されるポリアミック酸（“LP-64”、東レ社製）の0.7重量%NMP（N-メチルピロリドン）中溶液をスピンドルコートィング（2700 rpm、20秒）により塗布し、80℃で5分間前乾燥を行ったのち、200℃で60分間焼成して、下式（4）

【0031】

【化3】



で示される繰り返し単位を有するポリイミドの厚さ50Åの膜を形成し、更に、ナイロン系植布により、ローラー送り速度10mm/s、ローラー回転数1000 rpm、ラビング回数4回、の条件で一方向にラビングした。

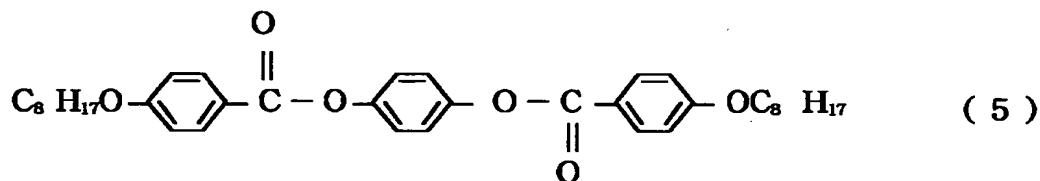
【0032】

上記のようにして得られた2枚の基板を、それぞれのラビング方向が平行となるように、且つ径2.4μmのピーズスペーサ（分布密度：200個/mm²）を介して貼り合わせ、セルギャップが約2.0μmの空セルを形成した。次いで

下記式(5)の構造と相転移系列を有する液晶材料をネマチック相(130℃)で注入してセル化し、その後室温まで1℃/分の速度で冷却して、セル中の液晶材料を結晶化させて、結晶薄膜とした。

【0033】

【化4】



Cryst. 122 SmC 126 N 194 Iso.

途中、セル中の液晶材料の、ネマチック相(130℃)、スメクチック相(123℃)および結晶相(30℃)における配向状態を、偏光顕微鏡を通して観察し、写真撮影した。得られた偏光顕微鏡写真(倍率:各100倍)を、それぞれ図4(ネマチック相)、図5(スメクチックC相)および図6(結晶相)として示す。また図6の写真のスケッチに基づく模式図を図9として示す。

【0034】

図5の写真には、ネマチック-SmC遷移に特有な2種の方向のドメインが見られる。また、その中の配向均一性についても、層方向の微少にずれたマイクロドメインが認められた。結晶相(30℃)まで冷却して得られた図6の写真には、そのスケッチに基づく模式図である図9に示すように、右方に多結晶(p-crystal)部は残存するものの左方に、単結晶機能薄膜として充分使用可能な約0.5mm²の面積に発達した単結晶(s-crystal)領域が(50%均一配向結晶状態)が認められ、本発明所定の単結晶性薄膜が得られていることが判る。また、この単結晶領域においては、上図の図のSmC配向におけるものに比べて、偏光顕微鏡観察において格段に改善された光学均一性が確認された。

【0035】

(実施例2)

実施例1で作成したセルを再びネマチック相(130℃)まで昇温し、その後実施例1と同様に1℃/分の速度で冷却を開始した。但し、そのまま実施例1のように室温まで冷却するのではなく、SmC-Cryst転移温度(122℃)より低い結晶相温度である118℃において、30分間保持した後、更に室温まで冷却した。途中、118℃で1分間保持したのち、ならびに10分間保持後に、それぞれ偏光顕微鏡写真を撮影した。得られた写真(倍率:各100倍)を、それぞれ図7および8に示す。

【0036】

118℃での保持時間の経過とともに著しく単結晶領域の拡大が認められ、図7に示すように1分間保持後で、セル面積(20mm×20mm)の約80%が単結晶領域となり、図1(結晶領域内温度に約1.5時間保持)の単結晶領域割合(約50%)を既に上回っていた。そして、図8に示すように、保持時間約10分でセル面積の全領域(100%)が単結晶化していることが認められた。なお、図8には、白と黒の二つの領域が認められるが、これらは棒状分子の長軸方向が面方向で異なる、それぞれ単結晶領域(ドメイン)であり、セル厚方向での配向は両領域において同一であることが確認されている。また、118℃での30分間保持後、室温まで冷却されたセルは図8に示す、単結晶薄膜状態を維持していた。

【0037】

(実施例3)

実施例2のセルを再びネマチック相(130℃)まで昇温し、その後、実施例1と同様に1℃/分の速度で室温まで冷却した。途中、ネマチック相(130℃)、スメクチック相(123℃)および結晶相(30℃)での偏光顕微鏡観察結果は、それぞれほぼ図4、図5および図6に示されるものと同様であった。

【0038】

(実施例4)

実施例3のセルを、今度は、118℃まで1℃/分の速度で昇温し、この温度で実施例2と同様に30分間保持し、その後室温まで冷却した。途中、118℃での1分間保持後、および10分間保持後の偏光顕微鏡観察結果は、それぞれ図

7および図8に示すものとほぼ同様であり、また室温まで冷却されたセルは、118°Cで30分間維持後の単結晶薄膜状態を維持していることが確認された。すなわち、このセルにおいては、一旦形成された図6の右方に示されるような多結晶領域が、図8の右方に示されるような単結晶領域に転移している。

【0039】

【発明の効果】

上述したように、本発明によれば、適切に選択された液晶材料を用い、該液晶材料に対して作用する一対の界面の厚さ規制力を利用しつつ、該液晶材料を冷却・固化することにより、液晶相からの相転移により配列秩序が付与された有機単結晶性薄膜が得られる。すなわち、各種デバイスに利用可能な機能性単結晶性薄膜が簡便に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の単結晶性薄膜の形成に用いられるセルの基本的構成の一例を示す厚さ方向模式断面図。

【図2】

ヘッドーテイル分子構造のランダム積層配列構造での芳香環のずれ配列を示す模式図。

【図3】

ヘッドーヘッド積層配列分子構造における良好な芳香環の重なり状態を示す模式図。

【図4】

実施例1のセル中でのネマチック相(130°C)における偏光顕微鏡写真(100倍)。

【図5】

実施例1のセル中でのスマクチックC相(123°C)における偏光顕微鏡写真。

【図6】

実施例1のセル中での結晶相(30°C)における偏光顕微鏡写真。

【図7】

実施例2のセル中での118℃保持1分後の状態における偏光顕微鏡写真。

【図8】

実施例2のセル中での118℃保持10分後の状態における偏光顕微鏡写真。

【図9】

図6の写真のスケッチに基づく模式図。

【符号の説明】

1 a、1 b : ガラス基板

1 2 : スペーサ

1 3 : 結晶性薄膜（液晶層）

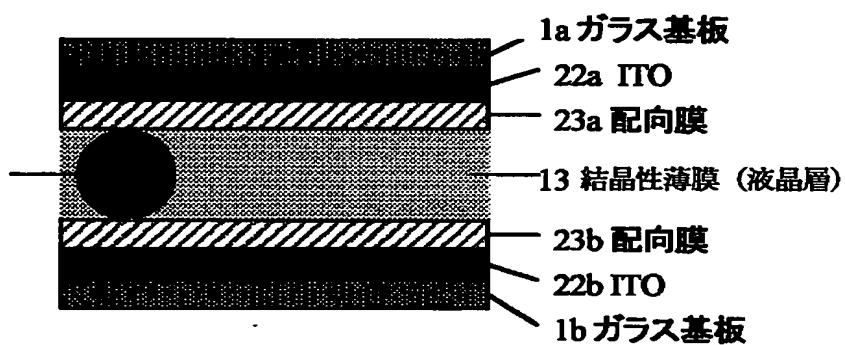
2 2 a、2 2 b : 透明電極（ITO）

2 3 a、2 3 b : 配向膜

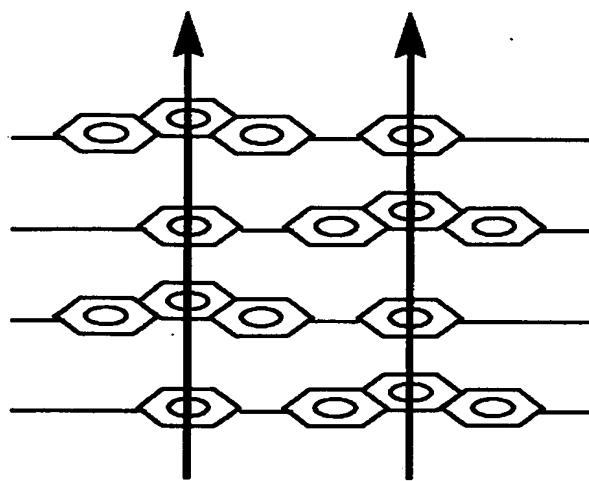
【書類名】 図面

【図 1】

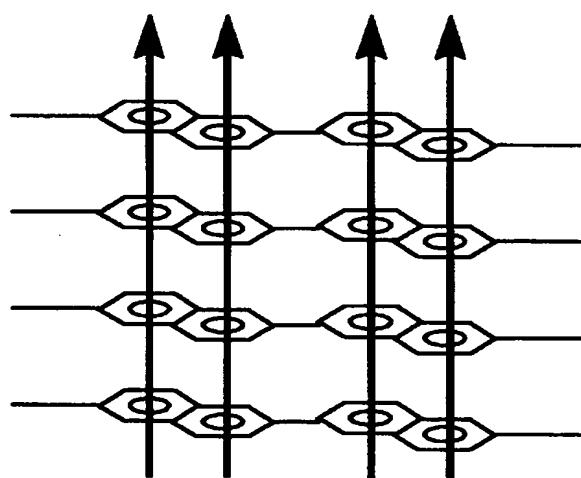
スペーサ
12



【図2】



【図3】

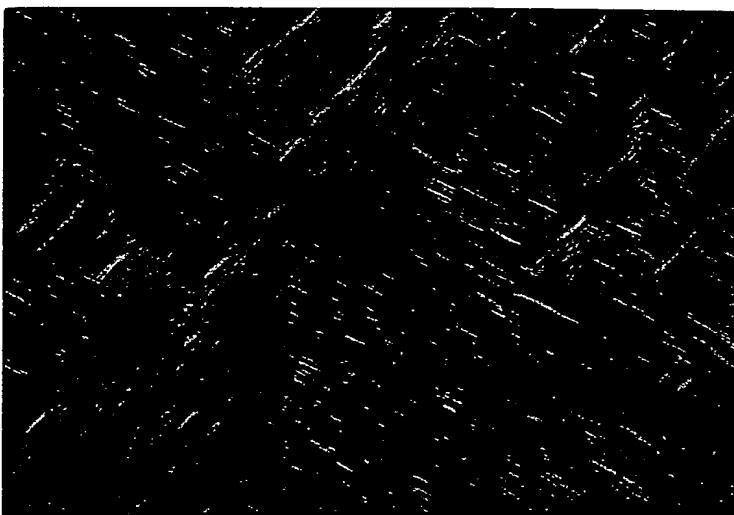


特平11-245703

【図4】

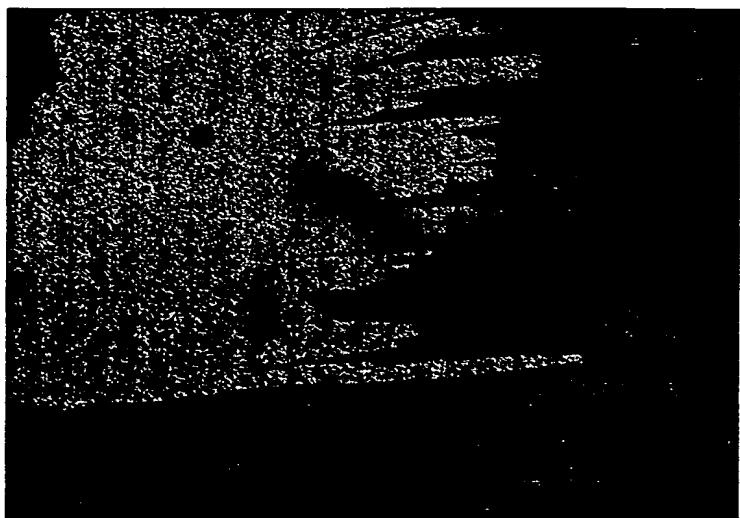


【図5】



特平11-245703

【図6】



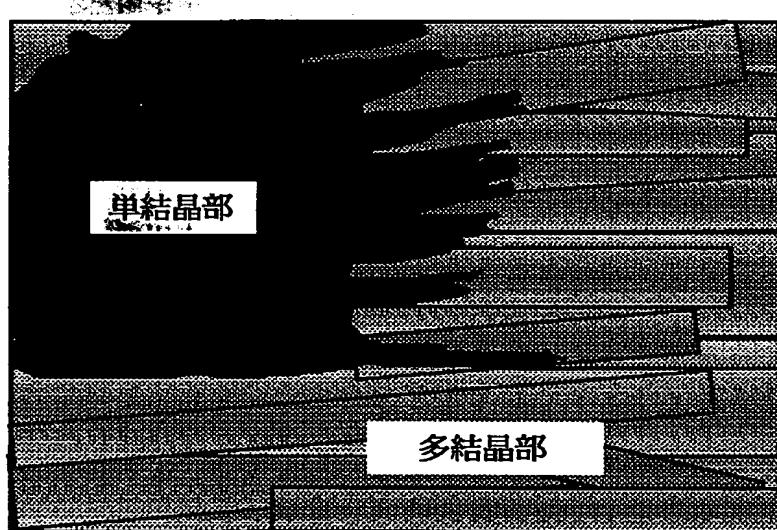
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種素子において機能性薄膜として使用し得る有機単結晶性薄膜を与える。

【解決手段】 分子配列規則性の良好な液晶材料を選択し、一対の厚さ規制力を有する界面間に配置し、液晶相からの相転移により配列秩序を付与して固化させ单結晶性薄膜を与える。好ましくは、スマクチック層内において分子長軸方向の向きを含めて一様な分子配列を与えるスマクチック液晶材料を用いる。

【選択図】 図9

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社